

续上表					
3	7	30	2	76	5
4	9	30	2	76	5
5	11	30	2	76	5

- H. 后烘：热板 90℃，5min
- I. 显影：MicroChem Corp 公司的显影液 PGMEA，2min
- J. 定影：IPA，10sec
- K. 用氮气吹干样品

图 3.15 是双层抗蚀剂表面(a)与截面图(b)。

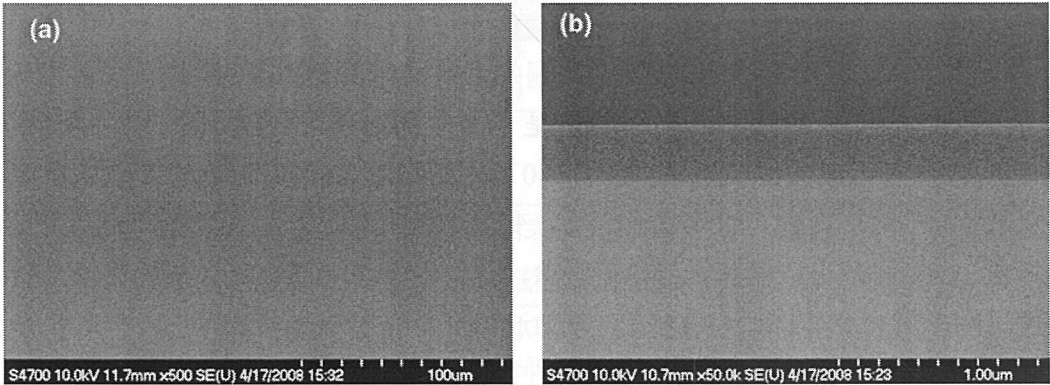


图 3.15 双层抗蚀剂表面与截面图
(a) 表面图, (b)截面图

曝光结果如图 3.16 所示。从图中可以看出，在曝光分辨率为 100nm 的时候，SU8 图形边沿依然较为平整，这也说明 S6809 过渡层的加入基本上在亚 100nm 分辨率的情况下，对 SU8 的曝光性质是没有影响的。

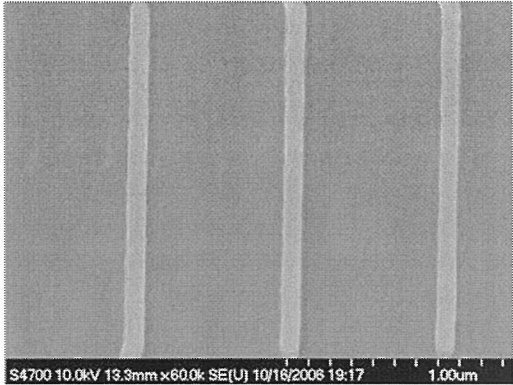


图 3.16 双层抗蚀剂曝光图形

在确定过渡层的加入对 SU8 抗蚀剂没有影响的情况下，我们将曝光过的样品放入丙酮溶液中，同时加以弱超声振动，增强对抗蚀剂的去除效果，图 3.17 是经超声振动 10sec 后的样品 SEM 图。从图 3.17 中可以看出，绝大部分图形已经从衬底上剥离开，这也说明过渡层的加入确实加强了对 SU8 抗蚀剂的去除能力。再经超声振动

30sec 后双层抗蚀剂完全从基底上去除, 没有对衬底造成任何的损伤, 有效的解决了 SU8 难以去除的问题。

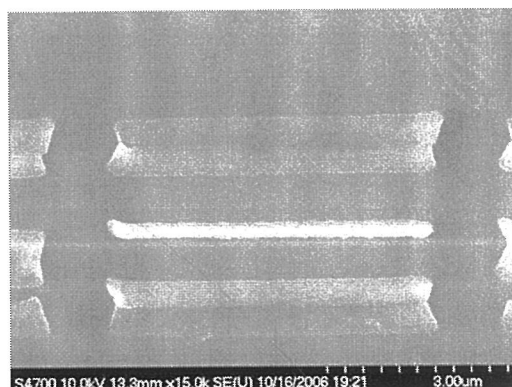


图 3.17 双层抗蚀剂丙酮中超声振动 10sec 后的图形

在双层抗蚀剂的应用中, 需注意的 S6809 的烘烤工艺部分。通常 S6809 作为紫外光刻胶来使用时, 其前烘温度为 100°C 。我们将 S6809 在 150°C 的烘箱中烘烤 20min 后, 不溶于丙酮, 耐等离子刻蚀, 变得难以去除。在将烘烤温度逐渐降低后, 发现在 110°C 时既可以保证本身容易去除, 同时也不影响 SU8 抗蚀剂的性质。如果将烘烤温度降低到 100°C 以下时, 在显影的过程中会将 S6809 溶解掉, 同时也使得上层的 SU8 抗蚀剂随之去除掉, 使曝光无法进行。

3.4 W 纳米电极的制备

相变存储器小尺寸电极的结构提出相对较晚, 2001 年, INTEL 公司报道了采用这种结构的 PCRAM 的研究结果, 他们使用 $0.18\mu\text{m}$ 的工艺。在这种结构中, 由于电极截面很小, 使得与相变材料接触处的电流密度较大, 热分布集中, 可以使器件在较小的电流下工作。在器件结构中, W 因其具有较高的发热效率、稳定性好, 经常被用作发热材料。

一. 纳米电极的制备流程如图 3.18 所示。

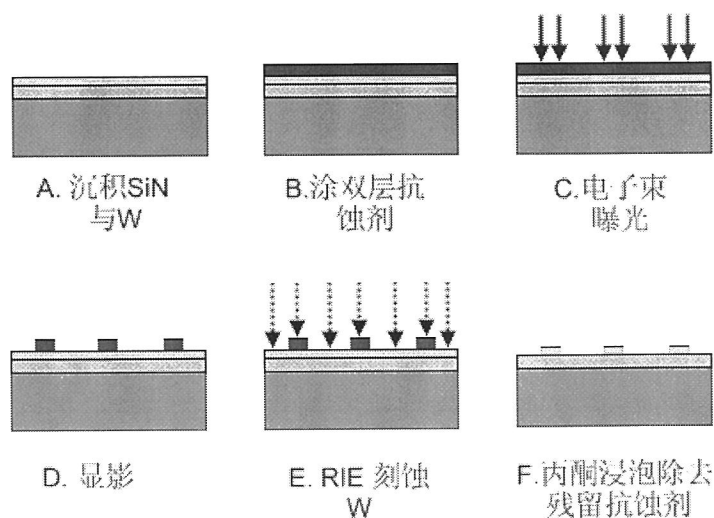


图 3.18 工艺流程图

二.具体工艺

- 1. 清洗硅片：1#液，2#液；
- 2. 氮化硅 CVD 淀积，具体工艺参数如表 3.11 所示；

表 3.11 氮化硅淀积工艺参数

抽气时间 (min)	30	预备真空度 (Pa)	1.5	灯丝电压 (V)	10
NH ₃ 流量 (ml/min)	40	SiH ₄ 流量 (ml/min)	560	工作压强 (Pa)	50
极板电压 (kv)	1.1	极板电流 (mA)	57	基底温度 (℃)	200
RF 功率 (W)	62.7	淀积速率 (nm/min)	50	实际速率 (nm/min)	50
淀积时间 (min)	5		淀积厚度 (nm)	300	

- 3. 磁控溅射生长 W，具体工艺参数如表 3.12 所示；

表 3.12 W 溅射工艺参数

薄膜样品	溅射气压 (Pa)	溅射功率 (W)	溅射速率 (nm/s)	薄膜厚度 (nm)
W	0.08	300	0.083	150

- 4. 旋涂 S6809 底层抗蚀剂：转速 6000rpm，时间 30sec；
- 5. 前烘 S6809：热板，温度 110℃，时间 3min；
- 6. 旋涂 SU8 抗蚀剂：转速 3000rpm，时间 30sec；
- 7. 前烘 SU8：热板，温度 95℃，时间 2min；
- 8. 电子束曝光，曝光图形如图 3.19 所示，为 100nm 大小的阵列，点阵间距为 500 纳米，具体曝光参数的设置如表 3.13 所示。曝光图形中设置有一组 50um 长，100nm 宽，间距为 10 μ m 的直线阵列，用以测定不同曝光剂量时抗蚀剂显影后的残留厚度；

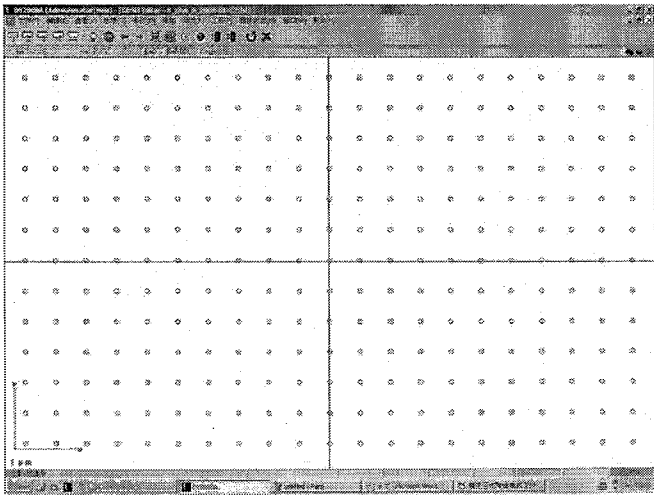


图 3.19 纳米电极曝光图形

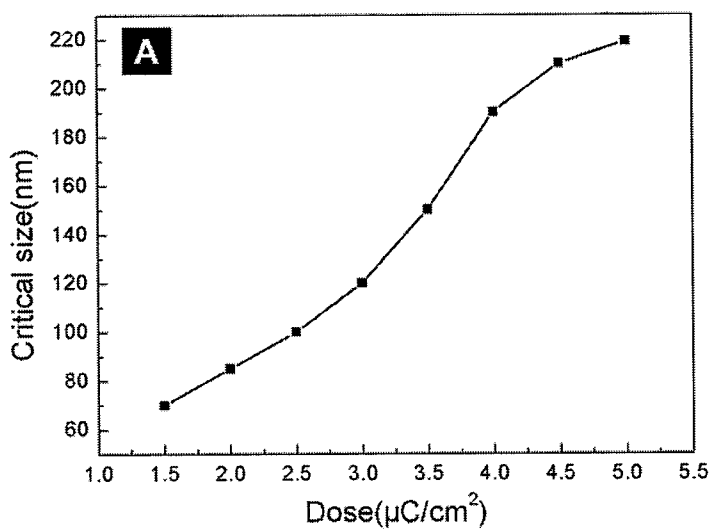
表 3.13 SU8 曝光参数设置

样品 编号	剂量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	加速电压 (kV)	束流 (pA)	灯丝电流 (μA)	工作距离 (mm)
1	1.5	30	2	50	5
2	2	30	2	50	5
3	2.5	30	2	50	5
4	3	30	2	50	5
5	3.5	30	2	50	5
6	4	30	2	50	5
7	4.5	30	2	50	5
8	5	30	2	50	5

9. 曝光后烘烤抗蚀剂：热板，温度 90°C ，时间 10min；

10. 显影：2min，异丙醇定影 3min，氮气吹干；

显影后测定不同剂量时抗蚀剂残留厚度，使用台阶仪测定；使用 HITACHI S-4700 扫描电镜来确定不同曝光剂量时图形关键尺寸的大小，如图 3.20 所示。



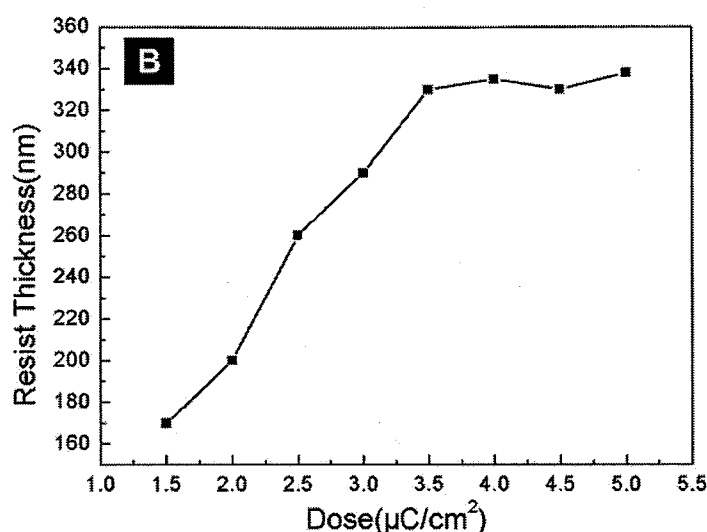


图 3.20 曝光剂量与图形关键尺寸及抗蚀剂厚度的关系

由图 3.20 可以看出,随着曝光剂量的增大,抗蚀剂的残留厚度也会相应增加,曝光图形的尺寸也会增大;剂量大于 $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 时抗蚀剂的厚度将不再增加。这是由于在剂量较小时 (小于 $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 抗蚀剂分子没有完全被电子束交联以致于在后烘工艺中不能全部固化, 这样在显影的过程中会损失掉一部分抗蚀剂厚度。当剂量达到抗蚀剂的灵敏度时, 高能粒子束使抗蚀剂分子全部交联, 在后烘中曝光部分区域的抗蚀剂分子全部固化, 这样在显影的时候就不会造成抗蚀剂厚度的变化。图形尺寸会随着剂量的增大而逐渐增大, 这是由于剂量增大使得背散射和前散射电子的数量随之增大, 邻近效应增强, 导致显影后的图形尺寸也随之增大。

11. 样品刻蚀, 具体工艺参数如表 3.14 所示, 刻蚀完成后丙酮浸泡 2 小时, 去掉残留抗蚀剂层。

表 3.14 刻蚀参数设置

气体	CHF ₃	SF ₆	Ar	刻蚀气压 (mTorr)	功率 (W)	偏压 (V)	刻蚀速率 (nm/min)
	(sccm)						
CHF ₃ /Ar	20	0	20	20	200	543	21
				40	200	501	18
				80	200	430	15
				40	100	362	8
				80	100	308	6
CHF ₃ /SF ₆ /Ar	25	5	4	80	40	52	40
				80	20	52	
CHF ₃	15	0	0	30	200	491	36

				续上表			
				30	100	335	15
				30	50	223	5

对使用不同气体刻蚀的结果分析表明,随着气压的增加,刻蚀图形的底切现象会减弱,但是刻蚀速率会随之降低。随着 SF_6 气体加入 CHF_3/Ar 中,刻蚀速率会变得很大。在这种情况下,对于小结构图形的刻蚀是很不利的,图形的均匀性无法得到有效的保证。同样,单纯使用 CHF_3 来刻蚀 W 电极的时候,在功率大于 200W 和小于 50W 的时候,对小尺寸图形的刻蚀也不利。在功率 100W 的时候,刻蚀剖面比较垂直,同时底切现象也不明显。综合考虑刻蚀速率以及刻蚀剖面我们选择 CHF_3/Ar 为刻蚀气体,流量为 20/20 sccm,刻蚀气压为 20mTorr,功率为 200W。刻蚀结果如图 3.21 所示

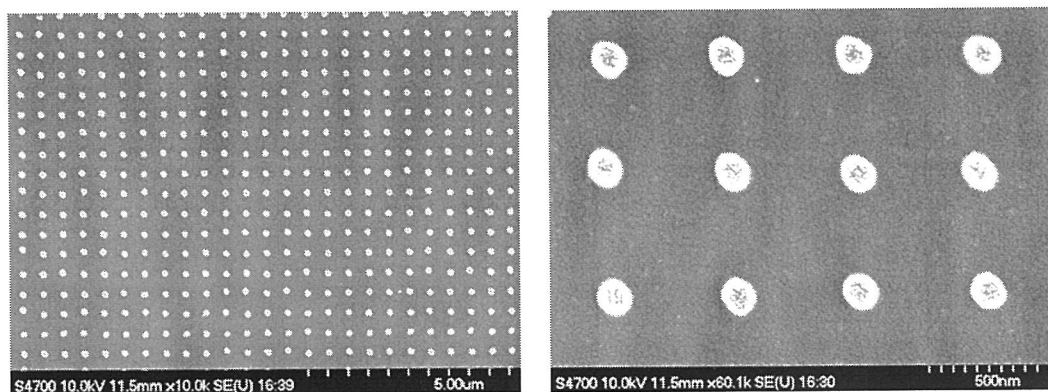


图 3.21 刻蚀后形成的 W 纳米电极阵列

3.5 GST 纳米结构的制备

随着存储密度的提高,器件单元的结构等比例缩小,这是相变存储器的优点所在。对 PCRAM 而言,现在面临的主要技术问题有两个方面,一是降低功耗,二是器件操作的可靠性。为降低功耗,研究人员不断的提出新的材料或是对现有的相变材料进行改性以提高性能^[90-94],同时对器件结构进行改进^[95-97]。关于器件的可靠性,随着对存储单元不断的进行写擦操作(存储单元需要在高低温环境中不断重复),有可能会造成电极与相变材料间的分层现象。器件单元结构的小型化可以有效地降低功耗,同时可以提高集成度。因此,制备纳米量级的相变材料图形结构将有利于促进 PCRAM 的发展。GST 是应用较广的相变材料^[98],对它的各种性质以及改性研究的也较多。我们研究了这种材料的刻蚀性能以及小尺寸结构的制备工艺。

工艺流程:

同 W 纳米电极的制备相同,我们使用双层抗蚀剂来制备纳米量级的相变材料图形阵列,如图 3.22 所示。为方便测定 GST 的刻蚀速率,溅射较厚的 GST 材料,厚度为 500nm,以保证刻蚀过程中 GST 不会被完全刻蚀掉。

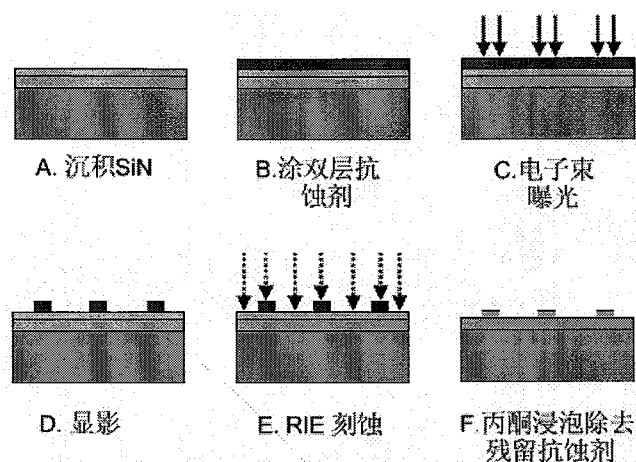


图 3.22 GST 纳米阵列制备流程图

曝光图形为 60~200nm 的方形点阵。刻蚀气体选择 CF_4/Ar 、 CHF_3/Ar 以及 $\text{CHF}_3/\text{SF}_6/\text{O}_2$ 混合气体。气体流量及刻蚀参数的设置见表 3.15 所示。

表 3.15 刻蚀参数设置

序号	CHF_3	CF_4	Ar	SF_6	O_2	功率	气压	时间	速率
	sccm					W	mTorr	min	nm/min
1	5	0	35	0	0	200	50	3	66.2
2	10		35			200			144.7
3	15		35			200			118.6
4	20		35			200			81.3
5	0	5	40	0	0	200	40	3	44.4
6		10	40			200			67.4
7		15	40			200			102.8
8		20	40			200			138.6
9	30	0	0	5	5	100	35	3	41.5
10	30			10	5	100			75.6
11	30			15	5	100			102.7
12	30			20	5	100			165.4

使用 CHF_3/Ar 混合气体刻蚀的时候，当 CHF_3 的体积比大于 10/35 的时候刻蚀速率开始下降，最大的刻蚀速率为 144nm/min。相对而言 CF_4/Ar 混合气体的刻蚀中，随着 CF_4 体积比例的增加，GST 的刻蚀速率随着增加，速率没有下降的现象发生，最大的刻蚀速率为 138.6nm/min。在 CHF_3 刻蚀的过程，速率的下降可能是由于碳在刻蚀材料表面再次沉积而影响了对基底的刻蚀过程。随着 SF_6/O_2 加入到 CHF_3 气体中，对 GST 的刻蚀速率要比 CF_4/Ar 以及 CHF_3/Ar 的混合气体刻蚀速率快的多，这主要是由于 SF_6 加入时 F^+ 离子与 Ge、Sb、Te 形成 F 基化合物从而加强刻蚀作用，导致 GST

整体刻蚀速率的加快。在实验中我们发现, 无论使用哪种组合气体刻蚀, 当速率大于 $120\text{nm}/\text{min}$ 的时候, 刻蚀平面的粗糙度加强如图 3.23 所示。这是由于, 高速率刻蚀时, 离子的轰击在刻蚀过程中占据主要地位, 导致离子对衬底轰击作用不均匀。同时刻蚀速率高时, 形成的图形结构也不均匀。

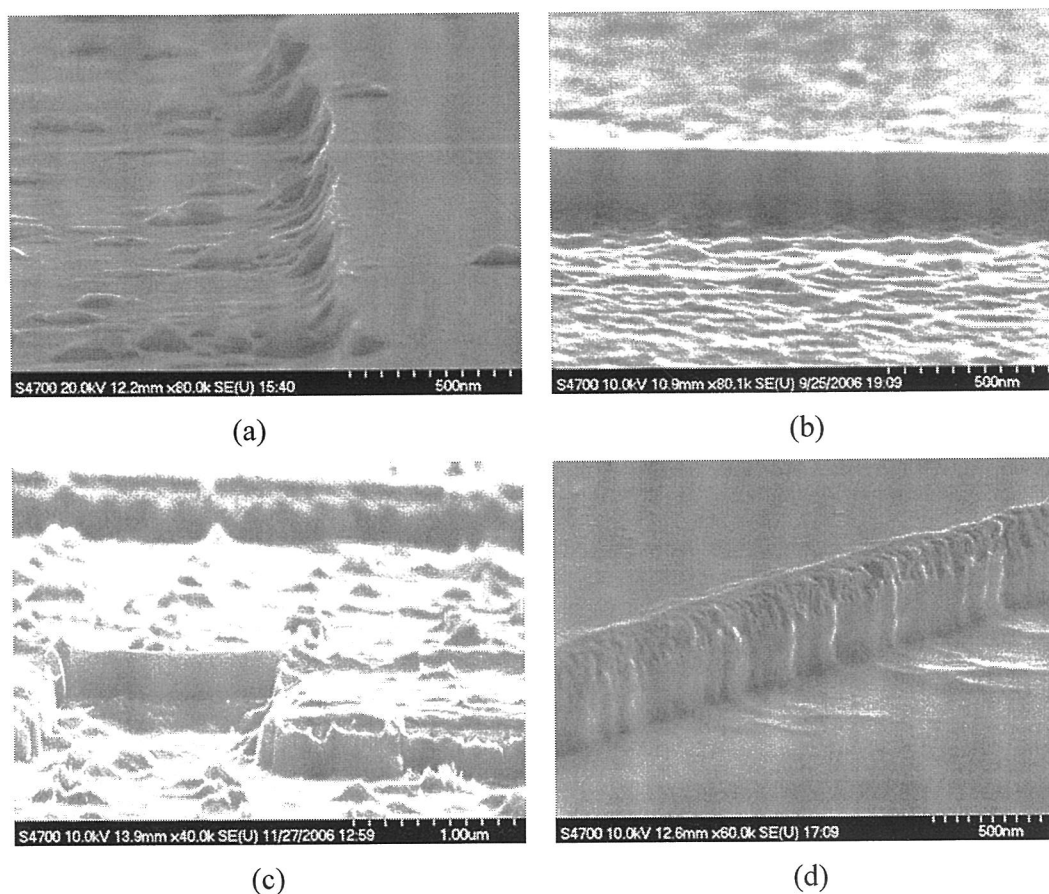


图 3.23 不同刻蚀条件下的表面 SEM 图

- (a. CF_4/Ar :20/40sccm, 200W, 40mTorr
 b. $\text{CHF}_3/\text{SF}_6/\text{O}_2$:30/20/5sccm, 100W, 35mTorr;
 c. CHF_3/Ar :10/35sccm, 200W, 50mTorr;
 d. $\text{CHF}_3/\text{SF}_6/\text{O}_2$:30/5/5sccm, 100W, 35mTorr;)

由图 3.23 可以看出: $\text{CHF}_3/\text{SF}_6/\text{O}_2$ 混合气体刻蚀表面的粗糙度较其他的两种条件刻蚀结果较好, 为此我们选择 $\text{CHF}_3/\text{SF}_6/\text{O}_2$ 为刻蚀气体, 气体流量为 30/5/5 sccm, 刻蚀功率为 100W, 气压为 35mTorr, 刻蚀时间 5min, 刻蚀结果如图 3.46 所示。从图中可以看出, 对于 100nm 的 GST 图形来说, 没有出现底切与图形倾倒的问题, 而且由于 SF_6 气体的加入使得刻蚀剖面更为陡直。

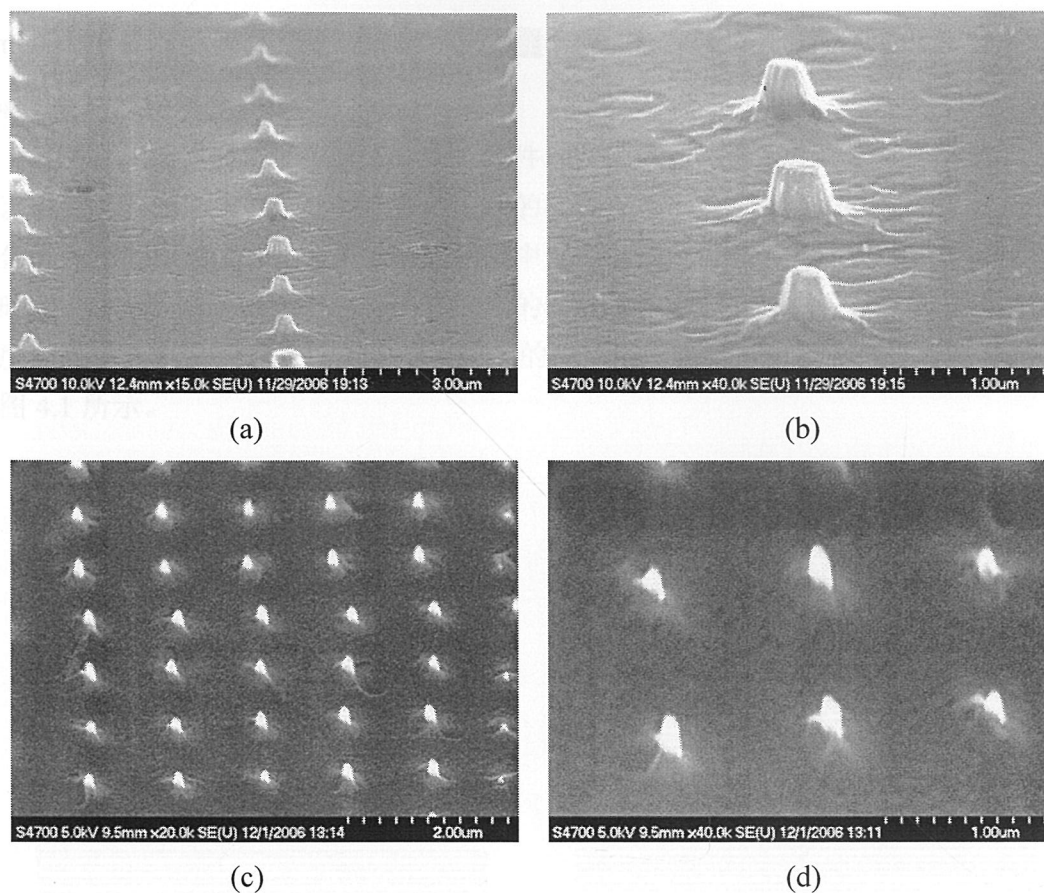


图 3.46 刻蚀形成的 GST 阵列
(a,b: 300nm; c,d: 120nm)

3.6 本章小结

本章深入研究了相变存储器中电子束曝光工艺，得到了以下结论：

1.随着曝光加速电压的增加，束流的减小，可以得到更小线宽的图形结构。曝光时工作距离的增加将使电子束前向散射增强，使电子束束斑的直径加大，对高密度以及小线宽图形的曝光是不利的。

2.衬底材料的不同对曝光结果的影响也较大，随着密度的增加背散射电子数目也随之增加，重返抗蚀剂层中的电子数相应增加，导致邻近效应的增大，曝光图形的分辨率降低。利用低温与超声显影我们在 GST 衬底上得到了小于 50nm 的圆孔。

3.全面研究了 SU8 负性抗蚀剂电子束曝光工艺。对影响曝光结果的因素，如衬底的前处理，曝光剂量的控制，束流值的确定等作了相关的分析。SU8 是化学放大抗蚀剂，曝光后用常见的去胶方法很难去除残留抗蚀剂，针对这个问题，首次提出了用另一种抗蚀剂作为过渡层，从而方便有效的去除了残留的抗蚀剂。在双层抗蚀剂的使用中，需要对过渡层作特殊的处理。

4.针对 PCRAM 小尺寸结构的制备,在电极材料和相变层材料上制备出 100nm 的图形结构。

第四章 多场及混合曝光工艺研究

4.1 多场拼接曝光

随着存储器密度的不断提高，单元器件的关键线宽逐渐减小，这对半导体的生产工艺提出了新的要求。光刻是半导体生产的核心工艺，器件密度的提高需要更高的光刻分辨率和定位精度。受电子束曝光系统中光学像差的影响，当单次曝光场区域较大的时候，由光学系统偏差引起的曝光图形的畸变将变得相对较大，以致不能满足图形精度的要求。将大的曝光图形分割为较小的图形进行曝光则可以有效地提高分辨率，如图 4.1 所示。

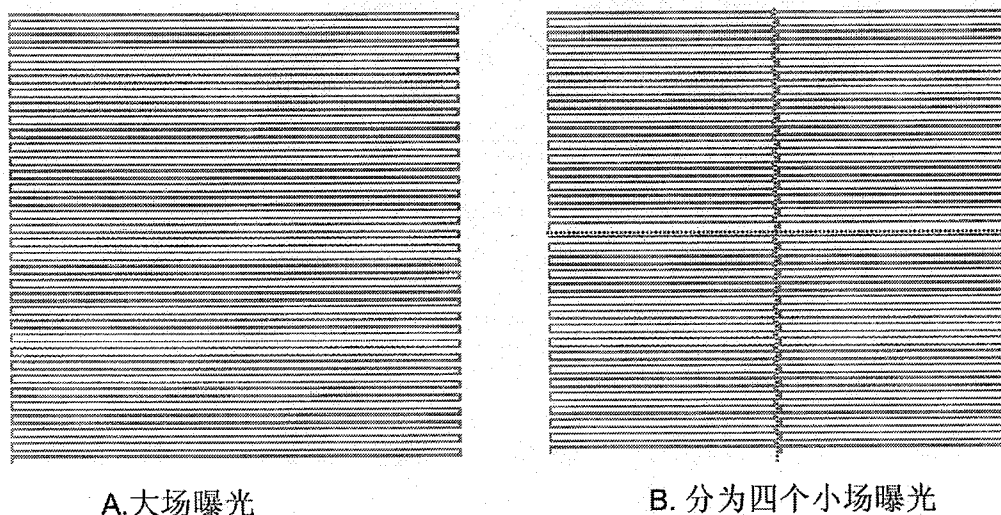


图 4.1 单场与多场拼接曝光

分割曝光将引出另一个问题，那就是图形曝光时的拼接精度问题。工业级的电子束曝光机配有双频激光干涉仪控制的精密工件台，其定位精度与拼接精度很高，但是这种系统复杂，价格昂贵不适合一般科研院所的需要。针对扫描电镜改装的电子束曝光系统最适合的是加装压电陶瓷驱动的精密工件台。多数扫描电镜适合曝光条件的最大扫描区域为几百微米，当曝光图形大于扫描场的时候，拼接问题也是不可避免的。针对实际需要，我们对扫描电镜改装的电子束曝光系统加装了由德国 FEI 公司生产的高精度定位工件台，具体参数如表 4.1 所示。本节研究了不同曝光场区域时的拼接精度并分析了影响拼接精度的各种因素以及相应的校正方法。

表 4.1 stage parameters

	unit	KDT 105-50-LM
Travel	(mm)	50
Repeatability	(counts)	± 2
Deviation from straightness/ flatness over total length	(μm)	± 1
Max speed	(mm/s)	200
Max acceleration	(m/s^2)	10
Clear aperture	(mm)	40
Incremental linear encoder resolution	(nm)	50

4.1.1 扫描场区域的校正

扫描电镜放大倍数的高低决定了扫描场区域的大小,高放大倍数对应较小的扫描场,低放大倍数对应较大的扫描场。根据拼接曝光场区域的不同,校正相应场的大小,保证曝光场的面积与实际图形的面积是一致的。有关扫描场区域的校正参见 4.2.3。在本实验中确定曝光场的大小为 $100 \times 100 \mu\text{m}$ 。

4.1.2 工件台的调整

工件台的调整有两种方法:角度校正法和三点校正法,我们使用三点校正法,具体步骤如下。

一. 校正场坐标点的设置

在图形发生器软件中,确定校正点的三个坐标位置以及相应的扫描区域的大小如图 4.2 所示。我们设定校正场的区域为 $100 \times 100 \mu\text{m}$,三点的坐标位置为: $(-40,40), (40,40), (-40,-40)$,坐标点的扫描区域设置为 $20 \times 20 \mu\text{m}$ 。

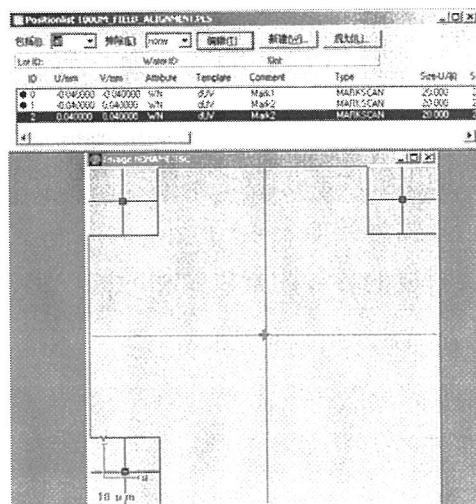


图 4.2 场校正坐标设置